

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<b>(51) Internationale Patentklassifikation <sup>4</sup> :</b>  <b>B23K 26/00</b>	<b>A1</b>	<b>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 89/ 08529</b>  <b>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:</b> 21. September 1989 (21.09.89)
<b>(21) Internationales Aktenzeichen:</b> PCT/EP89/00283 <b>(22) Internationales Anmeldedatum:</b> 17. März 1989 (17.03.89)  <b>(31) Prioritätsaktenzeichen:</b> P 38 09 211.5 <b>(32) Prioritätsdatum:</b> 18. März 1988 (18.03.88) <b>(33) Prioritätsland:</b> DE  <b>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US):</b> MAX-PLANCK-GESELLSCHAFT ZUR FÖRDERUNG DER WISSENSCHAFTEN E.V. [DE/DE]; Bunsenstraße 10, D-3400 Göttingen (DE).  <b>(72) Erfinder;und</b> <b>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US) :</b> KÜPER, Stephan [DE/DE]; Klinkerfussstraße 9, D-3400 Göttingen (DE). STUKE, Michael [DE/DE]; Auf der Lieth 36, D-3400 Göttingen (DE).		<b>(74) Anwälte:</b> VON BEZOLD, Dieter usw.; Brienner Straße 52, D-8000 München 2 (DE).  <b>(81) Bestimmungsstaaten:</b> AT (europäisches Patent), BE (europäisches Patent), CH (europäisches Patent), DE (europäisches Patent), FR (europäisches Patent), GB (europäisches Patent), IT (europäisches Patent), JP, LU (europäisches Patent), NL (europäisches Patent), SE (europäisches Patent), US.  <b>Veröffentlicht</b> <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>
<b>(54) Title:</b> PROCESS FOR ABLATION OF POLYMER PLASTICS USING ULTRA-SHORT LASER PULSES  <b>(54) Bezeichnung:</b> VERFAHREN ZUR ABLATION VON POLYMEREN KUNSTSTOFFEN MITTELS ULTRAKURZER LASERSTRAHLUNGsimpulse  <b>(57) Abstract</b> <p>Fluoroplastics, for example PTFE, are ablated using laser pulses with a duration of 300 fs, a wavelength of 248 nm and a fluence between approximately 0.5 and 1 J/cm<sup>2</sup>. Under these conditions, the ablation rate is of the order of 1 micrometre per laser pulse.</p> <b>(57) Zusammenfassung</b> <p>Zur Ablation von Fluorkunststoffen, wie PTFE, werden Laserstrahlungsimpulse mit einer Dauer von 300 fs und einer Wellenlänge von 248 nm und einer Fluenz zwischen etwa 0,5 und 1 J/cm<sup>2</sup> verwendet. Unter diesen Bedingungen beträgt die Abtragungsrate größenordnungsmäßig 1 Mikrometer pro Laserstrahlungsimpuls.</p>		

**LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	FR	Frankreich	MR	Mauritanien
AU	Australien	GA	Gabun	MW	Malawi
BB	Barbados	GB	Vereinigtes Königreich	NL	Niederlande
BE	Belgien	HU	Ungarn	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	IT	Italien	RO	Rumänien
BJ	Benin	JP	Japan	SD	Sudan
BR	Brasilien	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SN	Senegal
CG	Kongo	LI	Liechtenstein	SU	Soviet Union
CH	Schweiz	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
CM	Kamerun	LU	Luxemburg	TG	Togo
DE	Deutschland, Bundesrepublik	MC	Monaco	US	Vereinigte Staaten von Amerika
DK	Dänemark	MG	Madagaskar		
FI	Finnland	ML	Mali		

Verfahren zur Ablation von polymeren  
Kunststoffen mittels ultrakurzer Laserstrahlungsimpulse

Es ist bekannt, daß eine saubere Ablation von Polymethylmethacrylat (PMMA) mit ultrakurzen UV-Laserstrahlungsimpulsen (Dauer 300 fs, Wellenlänge 248 nm) bewirkt werden kann (Appl. Phys. B 44, 199-204 (1987)).

Es hat sich überraschenderweise gezeigt, daß mit ähnlichen Verfahrensparametern auch eine saubere Ablation von Fluorkunststoffen, wie Polytetrafluorethylen (PTFE), erreicht werden kann, obwohl dieser Polymertyp eine ganz andere chemische Konstitution hat und im Molekül wesentlich stärkere und stabilere Bindungen aufweist als PMMA.

Bei einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wurden Excimerlaserimpulse mit einer Dauer von 300 fs und einer Wellenlänge von 248 nm mit einer Fluenz bis herunter zu  $500 \text{ mJ/cm}^2$  zum Abtragen (Ablatieren, Fotoätzen) einer vorher mit Methanol gereinigten und polierten Oberfläche eines Körpers aus im wesentlichen reinem PTFE verwendet. Die Impulsrate betrug 1 Hz, um thermische Effekte auszuschließen. Höhere Impulsraten (Wiederholungsfrequenzen), z. B. 25Hz oder bis zu etwa 1 kHz und mehr sind ebenfalls möglich. Bei der Durchführung des oben beschriebenen Verfahrens wurde die Strahlung eines Femtosekunden-KrF-Excimer-Lasers durch eine Metallmaske und durch eine sphärische Quarz-Fokussierungslinse ( $f = 200\text{mm}$ ) auf die Oberfläche des PTFE-Körpers gerichtet. Die Bestrahlung erfolgte in Luft. Die Ablationsrate steigt von einer Schwellenwert-Fluenz von etwa  $300 \text{ mJ/cm}^2$  bis etwa  $1 \text{ J/cm}^2$  rasch an und geht dann bei höheren Fluenzwerten in die Sättigung über. Der

Fluenzschwellenwert ist dreimal so hoch wie bei PMMA unter den gleichen Bedingungen, was zeigt, daß PTFE eine höhere Photonenbelastung ohne Beeinträchtigung seiner chemischen Struktur aushält.

Die Abtragungstiefe ist eine im wesentlichen lineare Funktion der Anzahl der zur Einwirkung gebrachten Laserstrahlungsimpulse und beträgt bei ca.  $2 \text{ J/cm}^2$  etwa  $1 \text{ }\mu\text{m}$  pro Strahlungspuls.

Die einzige Figur der Zeichnung zeigt die Abtragungsrate in Mikrometer pro Laserstrahlungsimpuls in Abhängigkeit von der Fluenz in  $\text{J/cm}^2$ .

Unter den angegebenen Bedingungen ergeben sich scharf definierte Vertiefungen mit relativ glattem Boden, der praktisch frei von festen Rückständen an den Rändern ist.

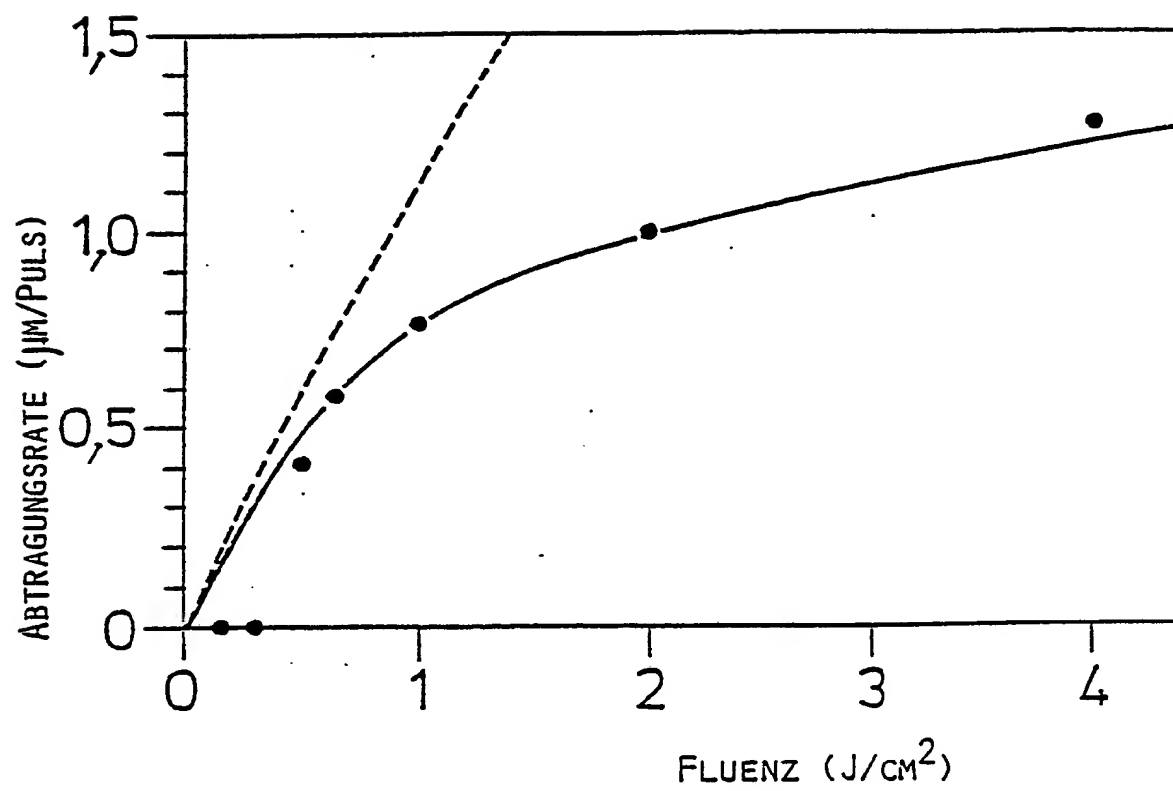
Das oben beschriebene bevorzugte Ausführungsbeispiel läßt sich selbstverständlich abwandeln, ohne den Rahmen der Erfindung zu überschreiten. Im allgemeinen wird man jedoch Laserstrahlungsimpulse mit einer Dauer unter 1 Picosekunde, vorzugsweise unter 500 Femtosekunden verwenden. Für PTFE hat sich Laserstrahlung mit einer Wellenlänge von 248 nm gut bewährt. Annehmbare Ergebnisse werden sich jedoch auch mit UV-Strahlung anderer Wellenlängen, z. B. zwischen 150 und 350 nm, erzielen lassen. Die Fluenz kann bis zu  $10 \text{ J/cm}^2$ , gegebenenfalls auch mehr, betragen.

Das oben beschriebene Verfahren und die oben beschriebene Einrichtung lassen sich auch zur Ablation von festen nichtmetallischen anorganischen Materialien, z. B. Alkalihalogenid-Kristallen, wie KBr, und von Zähnen, insbesondere Zahnschmelz verwenden.

## PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Ablation nichtmetallischer Materialien mittels ultrakurzer UV-Laserstrahlungsimpulse, **dadurch gekennzeichnet**, daß zur Ablation von Fluorkunststoffen, wie PTFE, Laserstrahlungsimpulse mit einer Dauer unter 1 ps und einer Wellenlänge unter 350 nm verwendet werden.
2. Verfahren gemäß dem Oberbegriff des Anspruchs 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß zur Ablation von anorganischen, nichtmetallischen Materialien, wie Zähnen und Alkali-halogenid-Kristallen, Laserstrahlungsimpulse mit einer Dauer unter 1 ps und einer Wellenlänge unter 350 nm verwendet werden.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß Laserstrahlungsimpulse mit einer Dauer unter 500 fs verwendet werden.
4. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß Laserstrahlungsimpulse mit einer Dauer von etwa 300 fs verwendet werden.
5. Verfahren nach Anspruch 1, 2 3, oder 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß Laserstrahlungsimpulse mit einer Wellenlänge von etwa 250 nm verwendet werden.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß Laserstrahlungsimpulse mit einer Fluenz über  $300 \text{ mJ/cm}^2$  verwendet werden.
7. Verfahren nach Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß Laserstrahlungsimpulse mit einer Fluenz bis etwa  $10 \text{ J/cm}^2$  verwendet werden.
8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß Laserstrahlungsimpulse mit einer Pulsrate bis etwas 1 kHz verwendet werden.

1/1



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/EP 89/00283

<b>I. CLASSIFICATION F SUBJECT MATTER</b> (if several classification symbols apply, indicate all) <sup>6</sup> According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC <div style="margin-top: 10px;">Int. Cl.<sup>4</sup> B 23 K 26/00</div>											
<b>II. FIELDS SEARCHED</b> <div style="text-align: center; margin-top: 10px;">Minimum Documentation Searched <sup>7</sup></div> <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse; margin-top: 5px;"> <tr> <th style="width: 25%;">Classification System</th> <th style="width: 75%;">Classification Symbols</th> </tr> <tr> <td style="height: 40px; vertical-align: top;">Int. Cl.<sup>4</sup></td> <td style="vertical-align: top;">B 23 K; H 02 G; H 01 B</td> </tr> </table> <div style="margin-top: 10px; font-size: small;">             Documentation Searched other than Minimum Documentation              to the extent that such Documents are Included in the Fields Searched <sup>8</sup> </div>			Classification System	Classification Symbols	Int. Cl. <sup>4</sup>	B 23 K; H 02 G; H 01 B					
Classification System	Classification Symbols										
Int. Cl. <sup>4</sup>	B 23 K; H 02 G; H 01 B										
<b>III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT <sup>9</sup></b> <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse; margin-top: 5px;"> <tr> <th style="width: 10%;">Category <sup>10</sup></th> <th style="width: 70%;">Citation of Document, <sup>11</sup> with indication, where appropriate, of the relevant passages <sup>12</sup></th> <th style="width: 20%;">Relevant to Claim No. <sup>13</sup></th> </tr> <tr> <td style="text-align: center; vertical-align: top;">A</td> <td>DE, A, 3501839 (LAMBDA PHYSIK) 24 July 1986 see page 4, line 7 - line 34; figure 1 ---</td> <td style="vertical-align: top;">1, 5-7</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; vertical-align: top;">A</td> <td>I.B.M. TECHNICAL DISCLOSURE BULLETIN volume 30, Nr. 4, September 1987, New York page 1797 - 1798; "Tefzel removal from flat wire bus via UV laser" see page 1797, paragraphs. 1,2; figure 1  -----</td> <td style="vertical-align: top;">1,5</td> </tr> </table>			Category <sup>10</sup>	Citation of Document, <sup>11</sup> with indication, where appropriate, of the relevant passages <sup>12</sup>	Relevant to Claim No. <sup>13</sup>	A	DE, A, 3501839 (LAMBDA PHYSIK) 24 July 1986 see page 4, line 7 - line 34; figure 1 ---	1, 5-7	A	I.B.M. TECHNICAL DISCLOSURE BULLETIN volume 30, Nr. 4, September 1987, New York page 1797 - 1798; "Tefzel removal from flat wire bus via UV laser" see page 1797, paragraphs. 1,2; figure 1  -----	1,5
Category <sup>10</sup>	Citation of Document, <sup>11</sup> with indication, where appropriate, of the relevant passages <sup>12</sup>	Relevant to Claim No. <sup>13</sup>									
A	DE, A, 3501839 (LAMBDA PHYSIK) 24 July 1986 see page 4, line 7 - line 34; figure 1 ---	1, 5-7									
A	I.B.M. TECHNICAL DISCLOSURE BULLETIN volume 30, Nr. 4, September 1987, New York page 1797 - 1798; "Tefzel removal from flat wire bus via UV laser" see page 1797, paragraphs. 1,2; figure 1  -----	1,5									
<div style="display: flex; justify-content: space-between; font-size: x-small;"> <div style="width: 45%;"> <p><sup>10</sup> Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> </div> <div style="width: 45%;"> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.</p> <p>"&amp;" document member of the same patent family</p> </div> </div>											
<b>IV. CERTIFICATION</b> <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse; margin-top: 5px;"> <tr> <td style="width: 50%; padding: 5px;">                 Date of the Actual Completion of the International Search  <div style="margin-top: 5px;">31 May 1989 (31.05.89)</div> </td> <td style="width: 50%; padding: 5px;">                 Date of Mailing of this International Search Report  <div style="margin-top: 5px;">19 June 1989 (19.06.89)</div> </td> </tr> <tr> <td style="width: 50%; padding: 5px;">                 International Searching Authority  <div style="margin-top: 5px;">European Patent Office</div> </td> <td style="width: 50%; padding: 5px;">                 Signature of Authorized Officer             </td> </tr> </table>			Date of the Actual Completion of the International Search <div style="margin-top: 5px;">31 May 1989 (31.05.89)</div>	Date of Mailing of this International Search Report <div style="margin-top: 5px;">19 June 1989 (19.06.89)</div>	International Searching Authority <div style="margin-top: 5px;">European Patent Office</div>	Signature of Authorized Officer					
Date of the Actual Completion of the International Search <div style="margin-top: 5px;">31 May 1989 (31.05.89)</div>	Date of Mailing of this International Search Report <div style="margin-top: 5px;">19 June 1989 (19.06.89)</div>										
International Searching Authority <div style="margin-top: 5px;">European Patent Office</div>	Signature of Authorized Officer										



**ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT  
ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO.**

EP 89/00283

SA 27214

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on 31/05/89. The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE-A-3501839	24-07-86		

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP / 89/ 00283

<b>I. KLASSIFIKATION DES ANMELDUNGSGEGENSTANDS</b> (bei mehreren Klassifikationssymbolen sind alle anzugeben) <sup>6</sup>		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC:		
Int.Kl. 4                      B23K26/00		
<b>II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETE</b>		
Recherchierter Mindestprüfstoff <sup>7</sup>		
Klassifikationssystem	Klassifikationssymbole	
Int.Kl. 4	B23K ; H02G ; H01B	
Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen <sup>8</sup>		
<b>III. EINSCHLAGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN <sup>9</sup></b>		
Art. <sup>9</sup>	Kennzeichnung der Veröffentlichung <sup>11</sup> , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile <sup>12</sup>	Betr. Anspruch Nr. <sup>13</sup>
A	DE,A,3501839 (LAMBDA PHYSIK) 24 Juli 1986 siehe Seite 4, Zeile 7 - Zeile 34; Figur 1 ---	1, 5-7
A	I.B.M. TECHNICAL DISCLOSURE BULLETIN vol. 30, no. 4, September 1987, New York Seite 1797 - 1798; "Tefzel removal from flat wire bus via UV laser" siehe Seite 1797, Absatz 1,2; Figur 1 ---	1, 5
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 45%;"> <p><sup>10</sup> Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen <sup>10</sup> :</p> <p>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"I" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegehen ist (wie ausgeführt)</p> <p>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> </div> <div style="width: 45%;"> <p>"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist</p> <p>"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist</p> <p>"&amp;" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p> </div> </div>		
<b>IV. BESCHREIBUNG</b>		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts	
31 MAI 1989	19 JUN 1989	
Internationale Recherchenbehörde	Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten	
EUROPAISCHES PATENTAMT	DEMOLDER J.	